

① RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

① N° de publication : 2 779 826
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

② N° d'enregistrement national : 98 07383

⑤ Int Cl⁶ : G 01 N 27/414, G 01 N 33/00

⑫ DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

② Date de dépôt : 12.06.98.

③ Priorité :

④ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 17.12.99 Bulletin 99/50.

⑤ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦ Demandeur(s) : EUROPHTEL Société à responsabi-
lité limitée — FR.

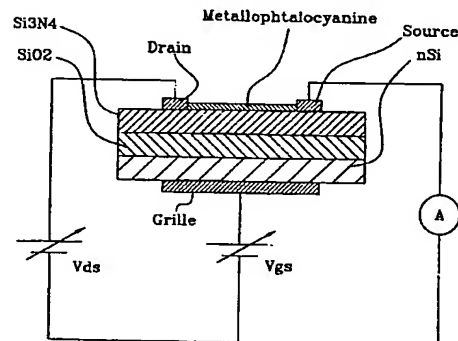
⑧ Inventeur(s) : GUILLAUD GERARD et SIMON JAC-
QUES.

⑨ Titulaire(s) :

⑩ Mandataire(s) : CABINET PLASSERAUD.

⑪ DETECTEUR D'OZONE, DE DIOXYDE D'AZOTE OU DE TOUT AUTRE GAZ POLLUANT ET SON UTILISATION.

⑫ On réalise un détecteur et capteur sous la forme d'un transistor à effet de champ dont la partie électroactive est formée par une couche de phtalocyanine. Cette dernière est exposée à divers gaz tels que O₃ et NO₂ qui conduisent à un dopage. On mesure le courant source-drain qui passe dans le transistor après application d'une tension drain-source continue ou discontinue. Ce courant dépend et de la nature du gaz polluant et de sa teneur.



FR 2 779 826 - A1



BEST AVAILABLE COPY

DETECTEUR D'OZONE, DE DIOXYDE D'AZOTE OU DE TOUT AUTRE GAZ POLLUANT ET SON UTILISATION

La présente invention a pour objet un détecteur capable de détecter et
5 de mesurer la quantité d'ozone ou d'autres espèces polluantes dont NO_2
présentent dans un gaz. L'invention est destinée tant aux usages industriels
et de contrôle de l'environnement que dans le domaine du laboratoire.
L'invention a pour but de faciliter cette détection et cette mesure.

Les pressions écologiques dans les sociétés modernes et les risques
10 que font encourir les diverses pollutions, conduisent à mesurer la présence
des gaz polluants. Parmi ceux-ci, l'ozone et le dioxyde d'azote (NO_2) sont
des gaz particulièrement révélateurs. Une caractéristique essentielle de ces
gaz est leur forte réactivité en tant qu'agents oxydants. Des mêmes effets
sont toutefois attendus avec des gaz réducteurs. Pendant des épisodes de
15 pollution (trafic automobile intense, ou heures d'ouverture des usines), le
taux de l'ozone dans les villes, à cause d'un excès de NO qui réagit avec O_3 ,
peut être inférieur au taux d'ozone dans les zones rurales. La diminution
relative des taux d'ozone dans les centres des villes conduit alors à une
augmentation du taux de NO_2 . Pour cette raison, la sévérité des pollutions
20 peut, par exemple, s'exprimer par la somme des concentrations d'ozone et
de NO_2 .

Au niveau des habitations humaines, l'ozone et NO_2 (entre autres)
apparaissent comme des gaz susceptibles d'être néfastes à l'homme. Leur
présence en trop forte concentration provoque des troubles. La détection de
25 la teneur en gaz polluant est donc un paramètre important pour connaître la
qualité de l'air. Dans une autre application, on cherche à mesurer le
caractère oxydo-réducteur des produits de combustion qui émanent de
chaudières. On envisage même de réguler la carburation de ces chaudières,
le mélange optimal carburant/comburant conduisant au plus faible caractère
30 oxydo-réducteur de l'atmosphère.

Autant l'excès d'ozone dans les couches habitables est néfaste,
autant son déficit dans les couches stratosphériques est également néfaste :
en effet, l'ozone y exerce une filtration des rayonnements ultraviolets. Sa
présence évite le réchauffement de l'atmosphère.

35 En pratique, un besoin existe de mesurer la présence de l'ozone sur

une très grande gamme de concentration. Ainsi, il est nécessaire de pouvoir titrer l'ozone d'une fraction de partie par milliard (ppb) jusqu'à plusieurs dizaines de parties par million. Il en est de même pour NO_2 .

Les dispositifs de titrage de l'ozone et de NO_2 actuellement
5 disponibles sur le marché utilisent essentiellement les propriétés d'absorption dans l'ultraviolet de ces molécules. Ils présentent l'inconvénient d'être chers, et difficilement transportables.

On connaît à cet effet des appareils portables de type électrochimique ou chimique. On connaît par exemple les méthodes de dosage suivantes :
10 l'analyse colorimétrique, le titrage rédox, l'analyse coulométrique et l'utilisation de tubes indicateurs contenant de l'indigo. Des badges indicateurs d'ozone sont également commercialisés.

Il faut en outre remarquer que le dosage de l'ozone pose des problèmes spécifiques puisque l'ozone est instable thermiquement et
15 photochimiquement.

Les appareils permettant la détection et le dosage de NO_2 reposent, à des détails près, sur les principes précédents.

On connaît par l'article "Electrical and Optical Properties of Phthalocyanine Films", dû à Messieurs H. LAURS et G. HEILAND, paru dans
20 la revue ELECTRONICS AND OPTICS, Thin Solid Film, vol. 149 (1987), pages 129 à 142, une description des propriétés électriques et optiques de la phtalocyanine (Pc) ainsi que de métallophtalocyanines (PcM). La présentation des propriétés de la phtalocyanine dans cet article est faite dans un contexte où une métallophtalocyanine est utilisée comme matériau isolant
25 moléculaire dopé. Le comportement de ce matériau est influencé par la teneur du gaz dans lequel il baigne. En fait, les effets physiques décrits liés à la phtalocyanine y sont du type à usage unique. En effet, cet article relate l'utilisation de transistors dans lesquels le capteur, pour une mesure de teneur en gaz oxydant, n'est obtenu que par un dépôt de lithium sur la
30 couche de phtalocyanine.

L'invention présente ne nécessite pas de dépôt d'un métal fortement réducteur sur la couche de métallophtalocyanine.

Le principe de l'invention est de constituer un transistor à effet de champ dont le canal de conduction se crée dans un matériau moléculaire,
35 soit une métallophtalocyanine, soit un dérivé analogue. Les circuits de

mesure comportent des moyens de mesurer le courant qui passe dans ce transistor entre la source et le drain. Les mesures électriques se font en continu, par l'utilisation d'une rampe de tension, en impulsion ou en alternatif. On s'est aperçu dans l'invention, que le courant source-drain était lié à la
5 présence plus ou moins forte d'ozone ou de NO₂.

Aussi, dans l'invention, on retiendra en particulier un protocole dans lequel la mesure est effectuée au bout d'une durée courte (après exposition au gaz polluant) après une initialisation ou une réinitialisation du capteur.

L'invention a donc pour objet un détecteur et capteur d'ozone, de NO₂
10 et de divers gaz polluants, caractérisé en ce qu'il comporte un transistor à effet de champ dont la partie électroactive est constituée d'une couche de métallophthalocyanine soumise à l'influence d'un gaz contenant de l'ozone ou NO₂, ce transistor étant relié à un dispositif de mesure du courant qui passe dans ce transistor, notamment après une initialisation de ce détecteur.

15 L'invention sera plus complètement détaillée à la lecture de la description qui suit et à l'examen des figures qui l'accompagnent. Celles-ci ne sont données qu'à titre indicatif et nullement limitatif de l'invention. Les figures montrent :

Figure 1 : un transistor moléculaire, représenté schématiquement,
20 utilisable dans le détecteur de l'invention. La géométrie de ce transistor ne nécessite pas l'utilisation de techniques liées à la micro-électronique ;

Figure 2 : une représentation schématique en coupe d'un exemple de réalisation d'un détecteur selon l'invention dérivée des techniques de la microlithographie ;

25 Figure 3 : une représentation schématique d'un perfectionnement préféré d'utilisation du détecteur de l'invention ;

Figures 4a et 4b : des représentations de réalisations des régions source et drain d'un transistor de détecteur selon l'invention en technique microlithographique ;

30 Figure 5 : une représentation schématique d'un procédé préféré de mesure de taux de gaz polluant ;

Figure 6 : un diagramme temporel de mesure d'un signal de détection d'ozone par un transistor moléculaire décrit dans la Figure 2 ;

35 Figure 7 : un diagramme temporel de mesure d'un signal de détection de NO₂ par le transistor moléculaire décrit dans la Figure 2.

Les figures 1 et 2 montrent des détecteurs d'ozone réalisés sous forme de transistor selon l'invention. Le transistor de la figure 2 nécessite l'emploi de la microlithographie, pas celui de la figure 1. La figure 1 montre un transistor bipolaire comportant sur une grille en métal une couche de polysilicium (nSi) surmontée d'une couche isolante de SiO_2 . La couche de SiO_2 est surmontée d'une couche de Si_3N_4 , elle-même surmontée d'une couche de métallophthalocyanine. Deux électrodes de drain et source placées en bout du canal de conduction formé par cette dernière couche constituent le reste du transistor. Le principe de la mesure consiste à mesurer un courant drain source de ce transistor pour une polarité V_{gs} de la grille, alors qu'un gaz à détecter est au contact de la couche de métallophthalocyanine.

Le détecteur de la figure 2 comporte un transistor formé, dans cet exemple, sur un substrat 1. Le substrat 1 est destiné à constituer la grille du transistor. Le substrat 1 est un cristal de silicium fortement dopé. Dans cet exemple, ce substrat silicium est dopé P++ par injection, diffusion ou implantation d'atomes de bore. Il est surmonté d'une couche d'oxyde de silicium 2. Une couche 3 de Si_3N_4 déposée sur la couche 2 d'oxyde de silicium constitue une seconde couche de diélectrique de grille. Une couche 4 déposée au-dessus de la couche 3 est en un matériau moléculaire. Un courant peut passer entre une source 5 et un drain 6 du transistor dans la couche 4. Au lieu d'utiliser une métallophthalocyanine comme matériau semiconducteur de la couche 4 d'un tel transistor à effet de champ, on pourra utiliser des dérivés apparentés comme les porphyrines, les azaporphyrines, les porphyrazines, etc. Les électrodes source 5 et drain 6 sont reliées par des connexions respectivement 7 et 8 aux bornes d'une alimentation électrique 9 et d'un dispositif de mesure du courant 10. L'alimentation 9 peut être continue, pulsée voire alternative. L'électrode 1 de grille est reliée par l'intermédiaire d'une connexion 11 à une alimentation 12 qui permet de faire varier la tension grille-source. Le transistor ainsi formé est sensible à l'action de l'ozone et de NO_2 .

La couche 2 peut être obtenue par oxydation de la couche supérieure du substrat 1. Elle peut également être obtenue par dépôt. L'épaisseur de la couche 2 est par exemple de l'ordre de 100 nanomètres. La couche 3 de nitrure peut être obtenue par un plasma de SiH_4/NH_3 ou par dépôt chimique en phase vapeur. Le Si_3N_4 peut aussi être déposé par pulvérisation.

L'épaisseur de la couche 3 est de l'ordre de 100 nanomètres. La couche 4 de métallophthalocyanine est obtenue par dépôt sous vide d'une métallophthalocyanine sublimée. Celle-ci peut être choisie parmi les phtalocyanines de nickel, de zinc, de cuivre, de plomb, de fer, de manganèse, de cobalt ou autre, ou même le dérivé non-métallé. L'épaisseur de la couche 4, dans un exemple, est de l'ordre de 50 nanomètres. La vitesse de dépôt est comprise entre quelques dixièmes de nanomètres à quelques nanomètres par seconde.

On a constaté dans l'invention que le temps de réponse du détecteur était diminué si la couche 4 était du type amorphe ou quasi-amorphe au lieu d'être polycristalline.

Un certain nombre de métallophthalocyanines non substituées PcM (M = H₂, Cu, Ni, Fe...) sont disponibles dans le commerce à faibles coûts. Leur pureté est cependant médiocre et une sublimation par entraînement à l'azote sous vide partiel (7 torr) a été effectuée avant d'utiliser ce matériau pour fabriquer le transistor à effet de champ. On a découvert que les propriétés de capteur des métallophthalocyanines dépendent de multiples paramètres. Trois d'entre eux sont :

- l'aptitude de l'unité moléculaire à se réduire puis à s'oxyder,
- la propension du métal central à former des adduits avec diverses petites molécules (O₂, CO, EtOH, H₂O...),
- la morphologie du film mince utilisé : polycristallinité, taille des grains, type de défauts, caractère amorphe ou quasi-amorphe.

Un paramètre important concerne le caractère amorphe ou polycristallin de la couche mince. Les matériaux polycristallins conduisent à des cinétiques généralement beaucoup plus lentes pour l'adsorption et la désorption de gaz ; les temps de réponse des capteurs sont donc plus longs. On s'est alors attaché à utiliser des mélanges de phtalonitrile et de phtalonitrile substitué par des hétéroatomes de fluor afin de favoriser la formation de couches minces amorphes (ou quasi-amorphes) de matériaux moléculaires. Le fluor peut être remplacé par tout autre groupement.

Le mode opératoire dans un exemple a été, pour synthétiser de la phtalocyanine de zinc, de constituer un mélange de 0.96 g phtalonitrile (Mw : 128.13 ; 7.5 mmoles)/1.23 g 4,5- difluorophtalonitrile (Mw : 164.13 ; 7.5 mmoles)/1.96 g Zn/18 ml chloronaphtalène. Les proportions théoriques de

chacun des produits peuvent être calculées en postulant une réactivité égale pour les deux types de phtalonitriles.

La spectrométrie de masse (ionisation chimique ; NH_3) a permis de vérifier que les produits attendus étaient bien synthétisés. Il a été vérifié que la sublimation n'altérerait pas les proportions relatives des divers constituants de $(\text{F}_2)_x\text{PcZn}$.

Les spectres d'absorption ultraviolet, visible et infrarouge montrent des différences sensibles entre les deux types de phtalocyanine (PcZn pur et mélangé).

10 PcZn : 344.5 nm ; 604 nm ; 668.5 nm
 $(\text{F}_2)_x\text{PcZn}$: 339 nm ; 599 nm ; 662 nm

Des spectres IR ont été faits sur les deux matériaux précédents. En particulier, des raies caractéristiques de la liaison C-F ont été relevées entre 1 050 et 1400 cm^{-1} .

15 Des clichés de diffraction des rayons X ont été effectués sur des films minces déposés sous vide de PcZn et $(\text{F}_2)_x\text{PcZn}$. La taille des cristallites a pu être déduite de la largeur à mi- hauteur des raies de diffraction (compte tenu de la largeur naturelle des raies). On a trouvé ainsi que PcZn conduit à une taille de cristallite d'environ 100 nm, ce qui est en accord avec des mesures
20 de microscopie électronique. Dans le cas de $(\text{F}_2)_x\text{PcZn}$, le fait d'avoir plusieurs isomères et plusieurs produits conduit à un matériau quasi-amorphe. On a pu constater par la suite l'importance de cette observation sur la réactivité du transistor.

Le dispositif de mesure, selon l'invention comporte un circuit pour
25 mesurer l'intensité du courant qui passe dans le transistor associé à des moyens 13 pour mesurer le courant à un instant donné après l'initialisation du détecteur. En pratique, le circuit et les moyens électriques seront réalisés par un microcontrôleur qui effectuera une conversion analogique numérique de la valeur du courant mesuré, qui comportera une horloge, des compteurs,
30 ainsi qu'un programme préenregistré pour délivrer un signal de mesure à intervalle régulier ou irrégulier.

Au besoin, le microcontrôleur sera perfectionné et capable d'effectuer un traitement de l'évolution des mesures dans le temps. Ces techniques de traitement de signal sont de type connu.

35 La Figure 3 montre une représentation schématique d'une utilisation

perfectionnée du détecteur de l'invention. Dans celle-ci, un transistor 13, conforme à celui de la figure 2, ou de la figure 1, est placé à l'intérieur d'un caisson 14. La couche de phtalocyanine forme la face supérieure du transistor 13, en contact direct avec l'atmosphère. Le caisson 14 est
5 recouvert d'un capot 15 amovible en un matériau tel que le Duralumin (alliage connu d'aluminium, de cuivre et de magnésium) de l'acier inoxydable ou autres alliages ou matériaux analogues fortement réducteurs.

Un des principes de mesure est le suivant. On ferme le capot 15 au-dessus de l'enceinte durant quelques minutes. Ceci a pour effet de détruire
10 tout ou partie de l'ozone contenu dans l'air sous-jacent au capot 15. A la fin de cette initialisation, on ouvre le capot et l'expérience commence. Au bout d'une durée donnée, par exemple de l'ordre de 1 à 2 minutes après l'ouverture, on mesure le courant par une des méthodes décrites.

Le dosage de l'ozone, de NO_2 ou d'autres gaz polluants peut se faire
15 également en alternant un flux d'air exempt de polluants avec un flux d'air chargé de ceux-ci.

De manière à augmenter la sensibilité et à élargir la gamme des produits détectés du détecteur constitué, on a associé au caisson 14 une source lumineuse 16 destinée à éclairer la couche mince de phtalocyanine
20 constituant le détecteur pendant son usage. La lampe 16 fournit approximativement un éclairage correspondant à 100 milliwatt par cm^2 . Elle provoque une augmentation de la sensibilité. De même, une résistance chauffante 17 peut permettre de porter le détecteur à une température donnée, par exemple de l'ordre de 100°C . De préférence, la résistance
25 chauffante 17 est constituée par une résistance gravée et isolée électriquement sur la face arrière du substrat 1 en silicium. Cependant d'autres géométries déjà connues peuvent être utilisées pour la résistance chauffante (radiateur). L'utilisation d'une résistance de platine permet
30 simultanément de mesurer la température. Les résultats peuvent être disponibles sur une interface de type conventionnel. On choisit les sollicitations du détecteur en fonction de la concentration d'ozone à mesurer.

La particularité du capteur de l'invention est qu'il présente une réactivité à la présence de l'ozone ou d'autres gaz polluants dans l'atmosphère mesurée. Le phénomène qui se produit est un phénomène
35 d'oxydation partielle de la métallophtalocyanine qui a pour effet de la doper

et de constituer ainsi une couche plus ou moins conductrice, plus ou moins dopée selon la concentration en ozone ou en autres espèces oxydantes. Un dopage de type N peut être envisagé avec des gaz réducteurs. Le phénomène évolue avec le temps. Ce qui est remarquable, selon l'invention, est que la pente de la croissance est liée à la concentration en gaz polluant.

Les Figures 4a et 4b montrent des exemples préférés de réalisation des électrodes de drain et source 5 et 6. Les électrodes 5 et 6 peuvent être interdigitées, Figure 4a. Dans un exemple, chaque électrode comprend seize doigts dont la longueur est de l'ordre 632 micromètres. En conséquence, la largeur du canal de conduction (W) est de l'ordre de 20 000 micromètres. La longueur de canal de conduction est égale à la distance interélectrodes qui dans un exemple vaut 10 micromètres. Dans ces conditions, le rapport W/L du transistor constitué est de l'ordre de 2 000.

La Figure 4b montre une autre réalisation dans laquelle la largeur d'un canal de conduction unique réalisé entre deux électrodes longilignes 5 et 6 est de 3 000 micromètres. La longueur du canal a été réalisée pour des valeurs de 10, 20, 50 ou 100 micromètres. Ceci permet en réduisant la taille d'augmenter les courants mesurés. Les solutions de réalisation des Figures 4a et 4b concernent une fabrication de type microlithographique. Le dispositif schématisé Figure 1 est plus conventionnel et ne nécessite que l'utilisation d'un cache (fil, ruban ou masque).

Un procédé d'utilisation du dispositif de l'invention peut être proposé. Selon la figure 5 deux détecteurs identiques conformes à l'invention, reçoivent par un orifice d'entrée un gaz dont la teneur en ozone doit être mesurée. Un des détecteurs comporte en outre un dispositif de filtrage. Dans un exemple, le dispositif comporte un filtre en Duralumin provoquant une réduction très rapide de l'ozone présente dans l'atmosphère injectée. Par opposition, l'autre orifice permet d'injecter le gaz tel qu'il est disponible directement dans le détecteur. A la sortie, un comparateur normalise les résultats délivrés par les deux détecteurs.

Les mesures sont effectuées généralement par une méthode impulsionnelle : le courant source-drain est mesuré après application d'une tension drain-source en créneau (temps d'application : de zéro à quelques centaines de millisecondes) à $V_{GS} = V_{DS}$ (V_{GS} : tension grille- source, V_{DS} : tension drain-source). Le courant drain-source I_{DS} est mesuré lors de son

apparition au bout d'un temps pouvant varier de zéro à quelques centaines de millisecondes pour les dispositifs décrits.

- La Figure 6 montre enfin l'évolution 22 (courbe en trait plein) du courant drain-source I_{DS} qui peut être voisin de quelques nanoampères lorsqu'une couche de PcNi est soumise à une concentration 23 alternative (courbe en pointillés) de 275 ppb d'ozone dans l'air. La couche de phtalocyanine de nickel (300Å) est soumise alternativement à 275 ppb de O_3 dans l'air ambiant filtré sur charbon actif et à des périodes de repos sans circulation d'air (polarisation : $V_S = 0V$, $V_D = V_G = -3V$). De la même façon, la
- 10 Figure 7 représente la variation du courant drain-source lorsque la couche mince de matériau moléculaire est exposée à une concentration impulsionnelle de 100 ppb de NO_2 dans de l'air synthétique. La couche de phtalocyanine de nickel (300Å) est soumise alternativement à 100 ppb de NO_2 dans de l'air synthétique (polarisation : $V_S = 5V$, $V_D = V_G = 0$) et à de l'air
- 15 synthétique.

Dans les deux cas, une calibration préalable permet ensuite, par une mesure à une date donnée proche de l'initialisation, de connaître rapidement le taux de gaz recherché.

REVENDECATIONS

- 1 - Détecteur d'ozone, de dioxyde d'azote ou de tout autre gaz polluant, caractérisé en ce qu'il comporte un transistor (1-6) à effet de champ dont la partie électroactive (4) est constituée d'une couche de métallophthalocyanine soumise à l'influence (19) d'un gaz contenant de l'ozone, du dioxyde d'azote ou tout autre gaz polluant, les électrodes source et drain de ce transistor étant reliées à un dispositif (11, 17) de mesure du courant qui passe dans ce transistor à un instant donné.
- 10 2 - Détecteur selon la revendication 1, caractérisé en ce que le transistor comporte
- un substrat conducteur servant de grille du transistor,
 - au-dessus du substrat, une couche d'oxyde de silicium surmontée d'une couche de nitrure pour servir d'isolant de grille, et
 - 15 - au-dessus de l'isolant de grille, une couche de métallophthalocyanine assurant la conduction
- 3 - Détecteur selon la revendication 2 caractérisé en ce que le substrat est un cristal de silicium fortement dopé.
- 4 - Détecteur selon l'une des revendications 2 à 3, caractérisé en ce
- 20 que des électrodes de drain et de source du canal sont réalisées grâce à l'utilisation d'un masque.
- 5 - Détecteur selon l'une des revendications 2 à 4, caractérisé en ce que des électrodes de drain et de source du canal sont fabriquées par microlithographie.
- 25 6 - Détecteur selon l'une des revendications 2 à 5, caractérisé par au moins une des caractéristiques suivantes :
- la métallophthalocyanine est une métallophthalocyanine de cuivre, de zinc, de plomb, de fer, de cobalt ou de nickel ou même de dérivé non-métallé,
 - 30 - la couche de métallophthalocyanine mesure environ quelques dizaines de nm,
 - la couche de nitrure a une épaisseur d'environ 100 nm ou moins,
 - la couche d'oxyde de silicium a une épaisseur de l'ordre de 100 nm.
- 7 - Détecteur selon les revendications 2 et 6, caractérisé en ce qu'il
- 35 comporte une source de chaleur, de préférence sous forme d'une résistance

de platine gravée et isolée sous le substrat.

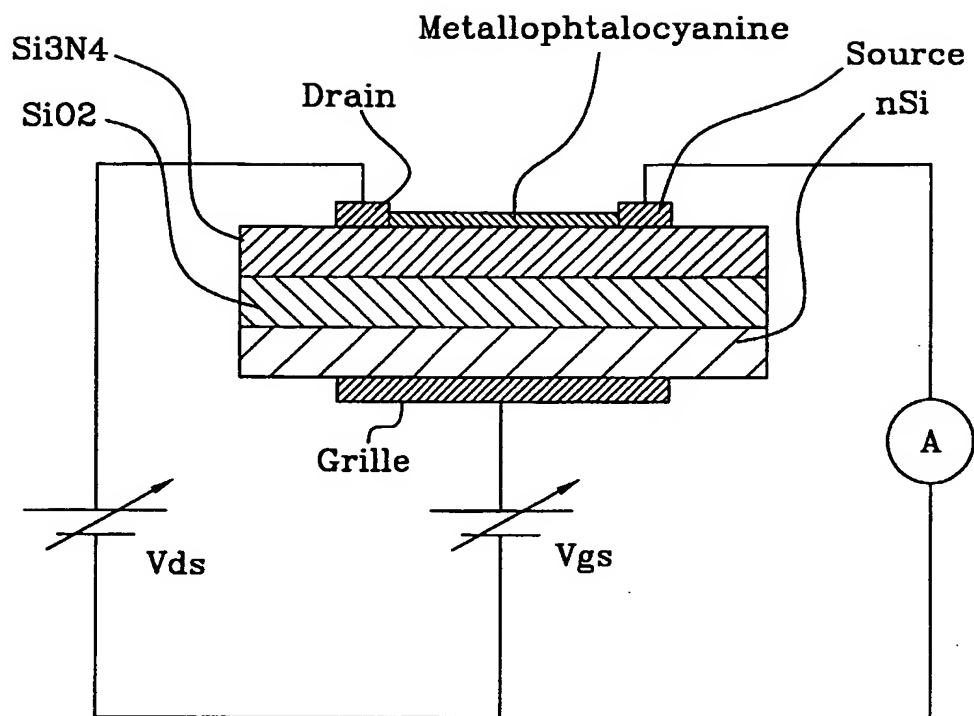
8 - Détecteur selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisé en ce qu'il est réalisé dans un caisson recouvert d'un capot en un matériau permettant la décomposition de l'ozone en particulier le Duralumin.

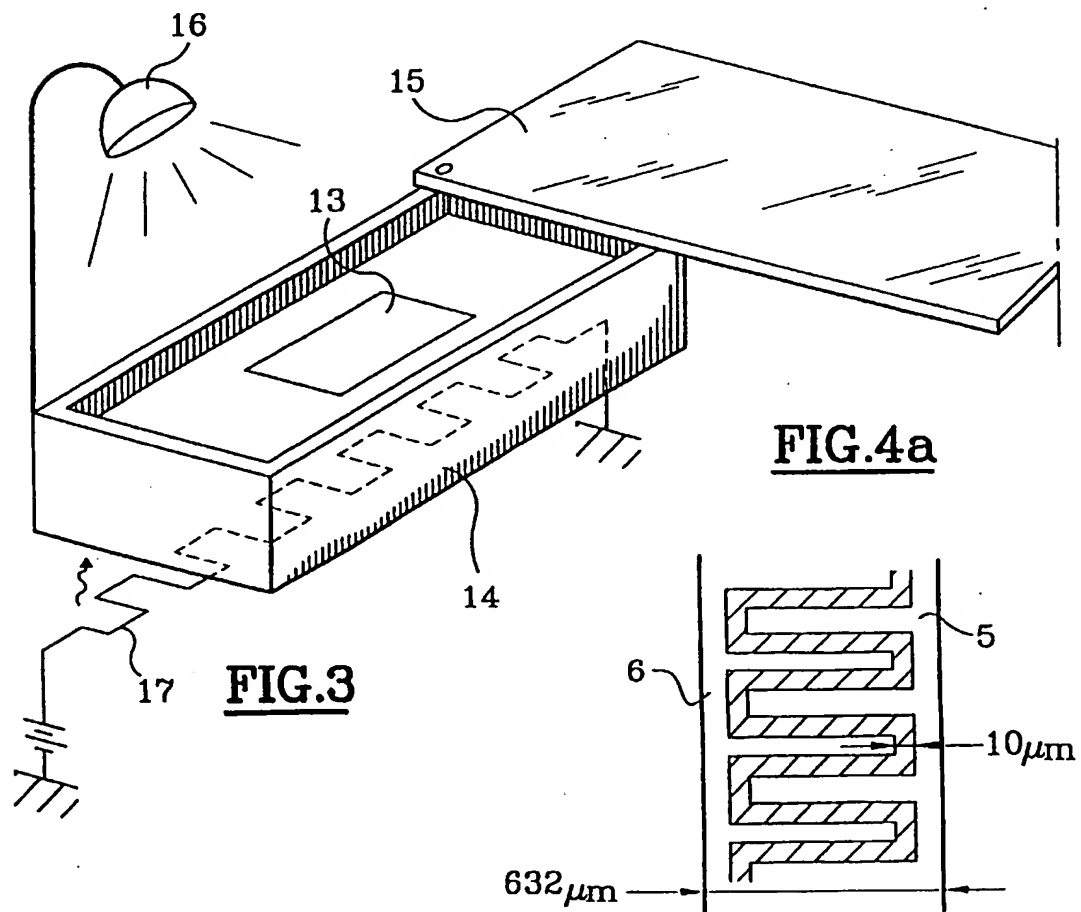
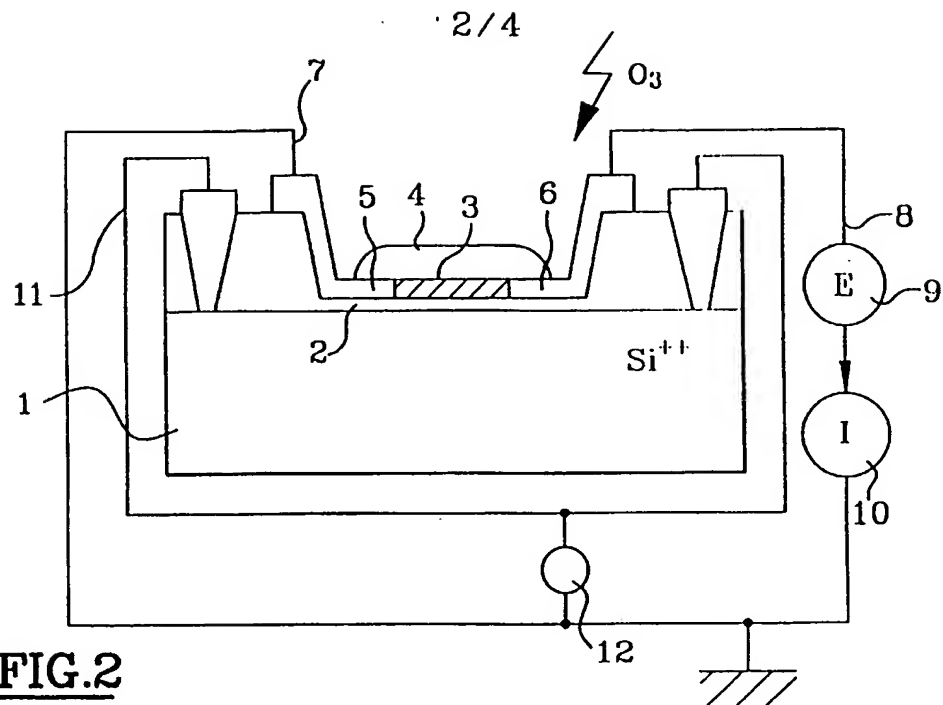
- 5 9 - Détecteur selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisé en ce qu'il comporte une source lumineuse pour soumettre le transistor à un flux photonique pendant la détection et la mesure.

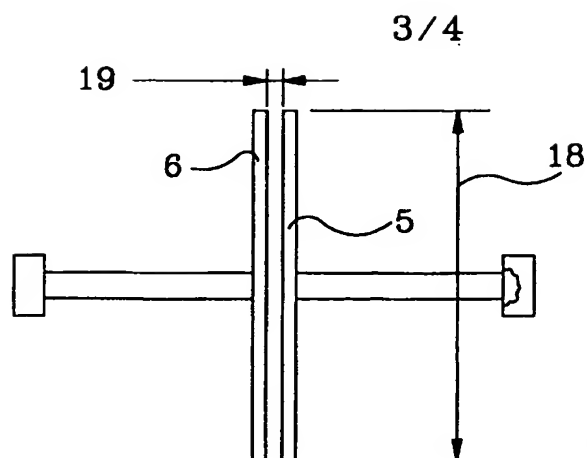
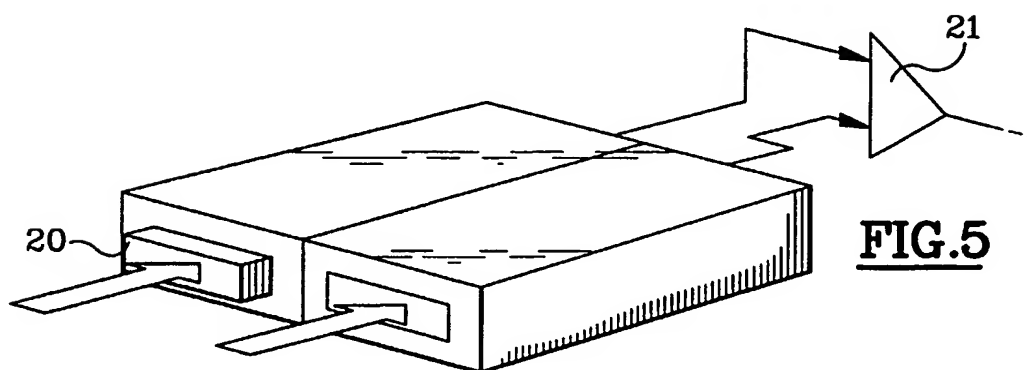
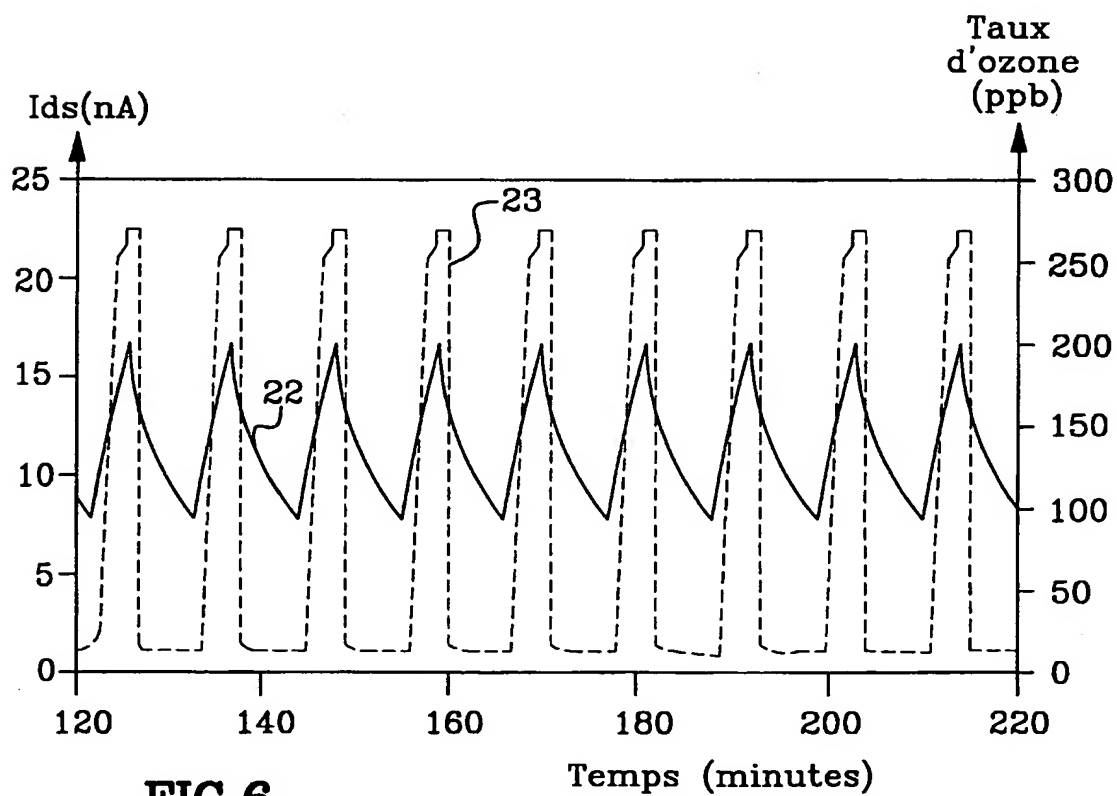
- 10 10 - Détecteur selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que la couche de métallophtalocyanine est amorphe ou quasi amorphe et est obtenue par sublimation sous vide, le caractère amorphe étant obtenu grâce à la présence d'isomères substitués de phtalocyanines, des hétéroatomes de fluor pouvant être utilisés comme substituant.

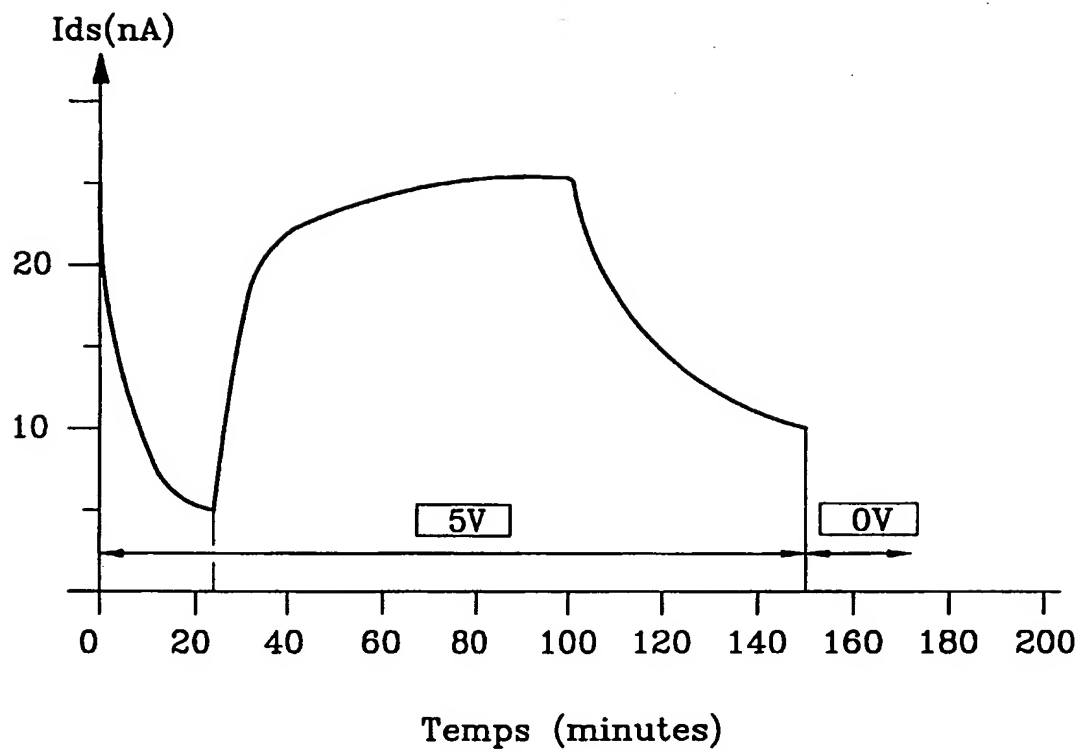
- 15 11 - Détecteur selon l'une des revendications 1 à 10 modifié en ce qu'on substitue les couches de métallophtalocyanines par des dérivés apparentés : porphyrine, porphyrazine, azaporphyrines.

12 - Utilisation d'un détecteur selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'il permet la détection d'autres gaz aux propriétés d'oxydoréduction différentes de celles de l'ozone, notamment NO₂, SO₂, H₂S, Cl₂, Br₂.

**FIG.1**



**FIG. 4b****FIG. 5****FIG. 6**

**FIG.7**

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLEétabli sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

Documents considérés comme pertinents

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendications concernées de la demande examinée	Domaines techniques recherchés (INT CL ⁹)
X	DD 287 788 (TECHNISCHE UNIVERSITAT KARL-MARX-STADT) 5 septembre 1989 * le document en entier *	1,6	G01 N
Y		2-5,10-12	
Y	US 4836012 (DOTY MITCHELL E. ET AL) 26 mai 1988 * le document en entier *	1-6	
A		9,10,12	
Y	EP 0 496 672 A (C.E.A.) 29 juillet 1992 * revendications 1-7 *	1-7	
A		11	
Y	US 5 045 285 A (KOLE SAR JR EDWARD S) 3 septembre 1991 * colonne 5, ligne 25-49 * * colonne 17, ligne 30-42 *	1-7	
Y	LORENZ H ET AL : « NEW SUSPENDED GATE FET TECHNOLOGY FOR PHYSICAL DEPOSITION OF CHEMICALLY SENSITIVE LAYERS » SENSORS AND ACTUATORS A, Vol. A23, no. 1/03, 1 avril 1990, pages 1023-1026, XP000355786 LAUSANNE, CH * page 1023, alinéa 2 *	6,7	
A	BARKER P S ET AL : « A HYBRID PHTHALOCYANINE/SILICON FIELD-EFFECT TRANSISTOR SENSOR FOR NO ₂ » THIN SOLID FILMS, Vol. 284/285, 15 septembre 1996, pages 94-97, XP000685365 Lausanne, ch * le document en entier *	1	
Date : 28 juin 1999		Examineur : Brison, O & Buisson, A	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date ou qu'à une date postérieure D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

2779826

REPUBLIQUE FRANCAISE

RAPPORT DE RECHERCHE PRELIMINAIRE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national
98 07383
FA 561578

Documents considérés comme pertinents			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendications concernées de la demande examinée	Domaines techniques recherchés (INT CL ⁹)
A	GU C ET AL : « THE DESIGN AND CHARACTERISTICS OF A PORPHYRIN LB FILM CHEMFET GAS SENSOR » THIN SOLID FILMS, Vol. 284/285, 15 septembre 1996, pages 863-865, XP000685454 Lausanne, ch * le document en entier *	1,11,12	GO1 N
A	P.M. BURR ET AL : THIN SOLID FILMS., Vol. 151, no. 1, 20 juillet 1987, pages L111-L113, XP002094845 LAUSANNE CH * le document en entier *	1	
Date : 28 juin 1999		Examineur : Brison, O & Buisson, A	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date ou qu'à une date postérieure D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.